

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①1 N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

**2 598 611**

②1 N° d'enregistrement national :

**87 06804**

⑤1 Int Cl<sup>4</sup> : A 61 K 7/08, 7/09, 7/48.

⑫

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 14 mai 1987.

③0 Priorité : LU, 16 mai 1986, n° 86.429.

④3 Date de la mise à disposition du public de la  
demande : BOPI « Brevets » n° 47 du 20 novembre 1987.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-  
rentés :

⑦1 Demandeur(s) : Société anonyme dite : L'OREAL — FR.

⑦2 Inventeur(s) : Jean-François Grollier, Claude Dubief et  
Jean Mondet.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Bureau D. A. Casalonga et Josse.

⑤4 Compositions cosmétiques renfermant un polymère cationique et un polymère anionique comme agent épaississant.

⑤7 Agent épaississant résultant de l'interaction d'un copoly-  
mère de cellulose ou d'un dérivé de cellulose greffés par un  
sel de monomère hydrosoluble d'ammonium quaternaire et d'un  
polymère anionique carboxylique et compositions cosmétiques  
le contenant.

FR 2 598 611 - A1

Compositions cosmétiques renfermant un polymère cationique et un polymère anionique comme agent épaississant.

La présente invention a pour objet un nouvel agent gélifiant ou épaississant, de nouvelles compositions cosmétiques épaissies ou gélifiées contenant un tel agent et un procédé permettant de gélifier et/ou d'épaissir de telles compositions.

On souhaite avoir généralement dans l'industrie cosmétique des compositions pour les cheveux ou la peau ne coulant pas trop rapidement; c'est le cas notamment des compositions utilisées dans les procédés mettant en oeuvre des temps de pose ou de contact de la composition avec les cheveux ou la peau. Il est dans ce cas très avantageux d'utiliser des compositions présentant un indice de viscosité supérieur à une certaine limite permettant de bien localiser les produits à l'aide de solutions épaissies.

La demanderesse a déjà décrit dans des brevets antérieurs tels que les brevets français 2 383 660, 2 505 179 et 2 542 997 des compositions renfermant en milieu aqueux des polymères cationiques et des polymères anioniques et pouvant se présenter sous forme de compositions épaissies ou gélifiées. Les polymères sont utilisés dans ces compositions pour conférer, aux cheveux, des propriétés intéressantes de tenue, de brillance et de démêlage. Ces compositions sont éventuellement épaissies à l'aide d'un agent gélifiant ou épaississant additionné aux polymères.

De telles compositions gélifiées ou épaissies, de l'état antérieur de la technique, présentent cependant l'inconvénient, du fait de la présence des agents gélifiants ou épaississants, de trop charger les cheveux ou de laisser un dépôt poudreux inesthétique ou encore de leur conférer un toucher désagréable ou un aspect terne, notamment lorsqu'il s'agit de compositions dont l'application n'est pas suivie d'un rinçage.

Ces compositions contenant un agent gélifiant ou épaississant, en plus des polymères, sont parfois troubles ou opaques, ce qui peut empêcher leur utilisation dans certaines applications telles que par

exemple des compositions de mise en forme de cheveux généralement limpides.

La demanderesse a recherché de ce fait la possibilité de préparer des compositions cosmétiques aqueuses gélifiées ou épaissies apportant aux cheveux les propriétés avantageuses de tenue et de brillance des compositions renfermant des polymères cationiques et anioniques tout en évitant les inconvénients mentionnés ci-dessus dûs à l'addition de gélifiants ou d'épaississants.

On a par ailleurs déjà préconisé de former des gels à partir d'un polymère dérivé d'ammonium quaternaire d'éther de cellulose comme décrit dans le brevet US-A-3 472 840 et d'un polymère anionique choisi parmi l'acide alginique ou un acide polysulfonique tel que l'acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique. Les compositions gélifiées ainsi obtenues résultent d'une part de l'utilisation de polymères anioniques possédant en eux-mêmes des propriétés épaississantes ou gélifiantes et nécessitent par ailleurs des concentrations relativement élevées en extrait sec. Par ailleurs de telles compositions ne sont pas totalement satisfaisantes lorsqu'elles sont utilisées pour le conditionnement des cheveux endommagés par des traitements physiques, chimiques ou par les agents atmosphériques.

La demanderesse a découvert maintenant qu'il est possible de préparer des compositions cosmétiques aqueuses gélifiées ou épaissies, par la seule présence dans ces compositions d'un copolymère de cellulose ou de dérivé de cellulose greffés par voie radicalaire par un sel de monomère hydrosoluble d'ammonium quaternaire avec certains polymères anioniques carboxyliques. Cet effet de synergie semble être dû, mais ceci n'est qu'une hypothèse, à la formation, par interaction ionique en milieu aqueux, d'un interpolymère. Pour la facilité de la définition on utilise le terme "épaississant" dans la suite de la description pour désigner le produit ayant les propriétés épaississantes et/ou gélifiantes résultant de cette interaction. L'épaississant ainsi obtenu doit avoir une viscosité Epprecht-Drage à 21°C module 3, mesurée en dilution dans l'eau à la concentration de 1%, égale ou supérieure à 0,450 Pa.s alors que la viscosité capillaire absolue du polymère anionique à groupement carboxylique mesurée à

30°C en solution dans le diméthylformamide ou le méthanol à la concentration de 5% est inférieure ou égale à 0,030 Pa.s et que le copolymère cationique a une viscosité capillaire absolue à 1% dans l'eau à 30°C également inférieure à 0,025 Pa.s. L'obtention d'un agent épaississant est particulièrement surprenante dans la mesure où il résulte de polymères ne présentant pas individuellement de telles propriétés épaississantes dans ces conditions d'utilisation. Ce pouvoir est notamment supérieur à celui de gels antérieurement connus dont certains ont été obtenus en utilisant des polymères anioniques possédant en eux-mêmes des propriétés gélifiantes. Ceci est particulièrement intéressant dans le cadre de la présente invention puisque les caractéristiques épaississantes permettent de réaliser non seulement une économie au niveau de l'utilisation des polymères pour obtenir une gélification identique et permettent en même temps de communiquer aux cheveux ou à la peau, qui sont traités par ces compositions, certaines propriétés cosmétiques améliorées sans trop charger les cheveux.

Les nouvelles compositions cosmétiques présentent par ailleurs l'avantage de ne pas charger les cheveux, même lorsque les applications sont répétées, notamment dans le cas de compositions appliquées par des procédés ne comportant pas d'étape de rinçage et de conférer aux cheveux un toucher agréable et un aspect brillant. Elles confèrent, dans le cas des compositions dont l'application est suivie d'un rinçage à l'eau, et plus particulièrement aux cheveux fins, une bonne tenue et une bonne nervosité. Ces compositions permettent enfin d'améliorer le traitement des cheveux abîmés notamment en ce qui concerne leur démêlage, leur douceur et leur toucher.

La présente invention a donc pour objet un épaississant résultant d'une interaction ionique en milieu aqueux d'un copolymère de cellulose ou de dérivés de cellulose greffés par voie radicalaire par un sel de monomère hydrosoluble d'ammonium quaternaire avec une famille particulière de polymères anioniques carboxyliques et son utilisation pour épaissir ou gélifier des compositions cosmétiques.

Un autre objet de l'invention est constitué par les compositions cosmétiques destinées au traitement des cheveux ou de la peau contenant ce nouvel agent épaississant.

L'invention a également pour objet un procédé de traitement des cheveux ou de la peau mettant en oeuvre cet épaississant ou les compositions le contenant.

5 Un autre objet de l'invention est constitué par un procédé de gélification ou d'augmentation de la viscosité d'une composition cosmétique en mettant en oeuvre l'épaississant défini ci-dessus.

D'autres objets de l'invention apparaîtront à la lecture de la description et des exemples qui suivent.

10 L'agent épaississant conforme à la présente invention, est essentiellement caractérisé par le fait qu'il résulte de l'interaction ionique en milieu aqueux entre un copolymère de cellulose ou d'un dérivé de cellulose greffés par voie radicalaire avec un monomère hydrosoluble d'ammonium quaternaire et un polymère anionique carboxylique présentant une viscosité capillaire absolue en dilution  
15 dans le diméthylformamide ou le méthanol à la concentration de 5% et à la température de 30°C inférieure ou égale à 0,030 Pa.s, cet épaississant ayant une viscosité Epprecht-Drage à 21°C module 3, mesurée en dilution dans l'eau à la concentration de 1%, égale ou supérieure à 0,450 Pa.s.

20 Le polymère cationique utilisé pour la préparation de l'épaississant est plus particulièrement choisi parmi les polymères de cellulose ou de dérivés de cellulose constitués par des hydroxy-alkylcelluloses telles que l'hydroxyméthylcellulose, l'hydroxyéthylcellulose, l'hydroxypropylcellulose greffées par voie radicalaire par  
25 un sel de monomère hydrosoluble d'ammonium quaternaire choisi parmi les sels de méthacryloyléthyl triméthylammonium, de méthacrylamido propyl triméthylammonium, de diméthyldiallylammonium, et plus particulièrement les halogénures tels que les chlorures ou bien les méthosulfates.

30 Des produits particulièrement préférés sont constitués par le copolymère d'hydroxyéthylcellulose greffé par voie radicalaire par du chlorure de diallyl diméthylammonium vendu sous la dénomination "CELQUAT L 200" ou "CELQUAT H 100" par la Société NATIONAL STARCH encore appelés dans le dictionnaire CTFA "Polyquaternium 4". Ces  
35 polymères ont en dilution dans l'eau à la concentration de 1% et à la

température de 30°C une viscosité capillaire absolue de l'ordre de 0,01 Pa.s pour le produit commercialisé sous la dénomination "CELQUAT L 200" et de 0,021 Pa.s pour le produit commercialisé sous la dénomination "CELQUAT H 100".

5 Les polymères anioniques utilisés conformément à l'invention sont des polymères anioniques carboxyliques ayant un poids moléculaire compris entre 500 et 3 000 000 et plus particulièrement entre 1000 et 3 000 000. Ce sont de préférence des polymères filmogènes.

Des polymères particulièrement préférés sont choisis parmi :

10 a) les homopolymères de l'acide méthacrylique présentant un poids moléculaire déterminé par diffusion de la lumière supérieur à 20 000,

b) les copolymères de l'acide méthacrylique avec l'un des monomères suivants :

15 - acrylate ou méthacrylate d'alkyle en  $C_1-C_4$ ;  
- un dérivé d'acrylamide tel que plus particulièrement le N,N-diméthylacrylamide, la diacétoneacrylamide, la N-tert.-butylacrylamide;

20 - l'acide maléique;  
- le monomaléate d'alkyle en  $C_1-C_4$ ;  
- la N-vinylpyrrolidone.

c) des copolymères d'éthylène et d'anhydride maléique tel que les produits vendus sous la dénomination EMA 31 par la Société MONSANTO Cie.

25 Les polymères anioniques particulièrement préférés sont les copolymères de l'acide méthacrylique présentant une viscosité capillaire absolue mesurée en solution dans le diméthylformamide ou le méthanol à la concentration de 5%, à 30°C, comprise entre 0,003 et 0,030 Pa.s et plus particulièrement le copolymère de l'acide méthacrylique et de méthacrylate de méthyle dont la viscosité capillaire  
30 absolue mesurée en solution dans le diméthylformamide à la concentration de 5% est de l'ordre de 0,015 Pa.s ou un copolymère d'acide méthacrylique et de monomaléate d'éthyle présentant une viscosité capillaire absolue mesurée en solution dans le diméthylformamide à la  
35 concentration de 5% de l'ordre de 0,013 Pa.s, un copolymère d'acide

méthacrylique et de méthacrylate de butyle dont la viscosité capillaire absolue mesurée en solution dans le méthanol à la concentration de 5% est de l'ordre de 0,010 Pa.s, un copolymère d'acide méthacrylique et d'acide maléique dont la viscosité capillaire absolue mesurée en solution dans le diméthylformamide à la concentration de 5% est de l'ordre de 0,016 Pa.s.

L'épaississant peut être préparé dans les conditions suivantes : on additionne au copolymère de cellulose ou de dérivés de cellulose greffés par voie radicalaire par un sel de monomère hydrosoluble d'ammonium quaternaire une quantité d'eau nécessaire à le solubiliser (solution I).

Séparément, on additionne au polymère anionique carboxylique une quantité d'eau nécessaire à le solubiliser en favorisant la solubilisation par neutralisation avec un agent alcalinisant classique comme l'ammoniaque ou les alcanolamines (solution II).

On forme ensuite l'épaississant en additionnant, sous agitation, et à température ambiante, la solution I dans la solution II ou inversement. Lorsque le gel est formé, on peut alors éventuellement le diluer avec de l'eau ou d'un mélange d'eau et d'alcool, la proportion en alcool étant celle nécessaire pour atteindre le degré alcoolique voulu pour la formulation.

Selon une variante de ce procédé, on peut également et sans avoir recours à la neutralisation, dissoudre le polymère anionique carboxylique dans de l'alcool, de préférence l'éthanol, à une concentration telle à amener la formulation finale au degré alcoolique désiré. L'épaississant peut également se former dans le milieu cosmétique aqueux lui-même.

Le copolymère de cellulose ou de dérivé de cellulose greffés par voie radicalaire par un ammonium quaternaire est présent de préférence dans le milieu aqueux, dans des proportions comprises entre 0,01 et 6% en poids, en particulier entre 0,1 et 1,5% par rapport au poids du milieu; le polymère anionique carboxylique est présent de préférence dans le milieu aqueux, à raison de 0,01 à 6%, en particulier de 0,1 à 1,5% en poids par rapport au poids du milieu, le rapport pondéral du polymère cationique au polymère anionique car-

boxylique est compris de préférence entre 1/5 et 5/1; il est en particulier compris entre 1/2 et 2/1 et plus particulièrement égal à environ 1.

5 Les compositions cosmétiques, destinées au traitement des cheveux et de la peau, épaissies ou gélifiées, conformes à l'invention, sont essentiellement caractérisées par le fait qu'elles contiennent au moins un copolymère de cellulose ou d'un dérivé de cellulose greffés par voie radicalaire par un sel de monomère hydrosoluble d'ammonium quaternaire et un polymère anionique carboxylique et dans  
10 des proportions suffisantes pour former l'épaississant par interaction ionique, de telle sorte qu'une composition contenant 1% de cet épaississant dans de l'eau ait une viscosité Epprecht-Drage à 21°C module 3, égale ou supérieure à 0,450 Pa.s.

L'épaississant est présent dans la composition cosmétique conforme à l'invention dans des concentrations variant entre 0,02 et 12% de préférence entre 0,2 et 3% en poids par rapport au poids total de la composition.

Cette composition se présente sous forme aqueuse mais peut contenir d'autres solvants acceptables sur le plan cosmétique tels que par exemple des alcools inférieurs comme l'éthanol ou l'isopropanol, le glycérol, les glycols ou éthers de glycol comme l'éther monobutylique de l'éthylèneglycol, le propylèneglycol, le monoéthyl-  
20 éther et le monométhyléther du diéthylèneglycol, et dans des proportions n'affectant pas la formation de l'épaississant.

25 Le pH de ces compositions est compris généralement entre 6 et 12 et de préférence entre 6,5 et 9 et plus particulièrement, il est proche de la neutralité et de l'ordre de 7 à 8.

Il peut être ajusté par un agent alcalinisant ou acidifiant habituellement utilisé dans le domaine de la cosmétique.

30 Les compositions cosmétiques gélifiées ou épaissies, contenant un épaississant tel que défini ci-dessus, peuvent être utilisées comme shampooing, compositions après shampooing, produits à rincer à appliquer avant ou après shampooing, avant ou après coloration ou décoloration, avant ou après permanente ou défrisage, comme composition  
35 tion pour la mise en plis ou le brushing, comme composition restructurante.



turante ou comme support pour permanente ou pour colorer ou décolorer les cheveux. Ces compositions épaissies ou gélifiées, peuvent aussi contenir un principe actif dermatologique tel que des agents anti-pelliculaires, antiséborrhéiques, antiacnéiques, antifongiques, bactéricides, kératolytiques ou antipsoriasiques.

Lorsque les compositions conformes à l'invention sont utilisées sous forme de lotions épaissies ou de gels pour la mise en plis ou pour le brushing, elles peuvent éventuellement renfermer d'autres polymères habituellement utilisés dans ce type de composition et plus particulièrement des polymères non-ioniques comme les polyvinylpyrrolidones, les copolymères de polyvinylpyrrolidone et d'acétate de vinyle, ou encore des polymères anioniques ne présentant pas les propriétés de gélification ou d'épaississement mentionnées ci-dessus avec le polymère cationique. A titre d'exemple on peut citer les copolymères d'acétate de vinyle et d'un acide carboxylique insaturé tel que l'acide crotonique, les copolymères résultant de la copolymérisation d'acétate de vinyle, d'acide crotonique et d'un ester acrylique ou méthacrylique, les copolymères résultant de la copolymérisation d'acétate de vinyle, d'un éther alcoylvinyle et d'un acide carboxylique insaturé et les copolymères résultant de la copolymérisation d'acétate de vinyle, d'acide crotonique et d'un ester vinylique d'un acide à longue chaîne carbonée ou encore d'un ester allylique ou méthallylique d'un acide à longue chaîne carbonée. Ces polymères sont utilisés dans des concentrations comprises entre 0,1 et 5% en poids par rapport au poids total de la composition.

Lorsqu'elles sont utilisées comme compositions à rincer elles peuvent contenir différents agents traitants tels que des protéines quaternaires, des polymères cationiques siliconés, des tensio-actifs cationiques et des polymères cationiques différents des polymères de cellulose ou de dérivés de cellulose greffés par voie radicalaire avec un monomère hydrosoluble d'ammonium quaternaire, de type polyamine, polyaminoamide ou polyammonium quaternaire.

Lorsque les compositions sont utilisées comme shampoings, elles contiennent des agents tensio-actifs à propriétés détergentes connus en eux-mêmes tels que des agents tensio-actifs anioniques, cationiques, non ioniques, amphotères ou leurs mélanges.

Ces agents tensio-actifs sont généralement présents dans des proportions comprises entre 0,1 et 30% en poids rapport au poids total de la composition.

5 Lorsque les compositions sont utilisées pour colorer les cheveux, elles contiennent des colorants directs ou des précurseurs de colorants par oxydation bien connus de la technique.

Les compositions conformes à l'invention peuvent également être utilisées comme produits de traitement de la peau et des ongles.

10 Une composition cosmétique particulièrement préférée est une composition de mise en forme de la chevelure, non rincée. Cette composition contient en solution aqueuse ou hydroalcoolique un épaississant résultant de l'interaction ionique, de 0,1 à 1,5% en poids d'un copolymère d'hydroxyéthyl cellulose greffé par voie radicalaire par le chlorure de diallyl diméthylammonium et de 0,1 à 15 1,5% en poids d'un copolymère d'acide méthacrylique et

- a) de méthacrylate de méthyle ou bien
- b) de monomaleate d'éthyle ou
- c) de méthacrylate de butyle, dont la viscosité capillaire absolue mesurée à 30°C en solution dans le diméthylformamide ou le 20 méthanol, à la concentration de 5% est comprise entre 0,010 et 0,015 Pa.s, la viscosité Epprecht-Drage de l'épaississant mesurée à 21°C, module 3, en dilution dans l'eau à la concentration de 1% étant supérieure à 0,450 Pa.s, le pH de la composition étant compris entre 6,5 et 9.

25 Les compositions conformes à l'invention peuvent contenir tout autre ingrédient habituellement utilisé en cosmétique tel que des parfums, des colorants, des agents conservateurs, des agents séquestrants, des agents adoucissants ou des silicones.

30 Le procédé d'épaississement ou de gélification de compositions cosmétiques qui constitue un autre objet de l'invention consiste essentiellement à introduire dans une composition cosmétique, sous forme aqueuse, au moins un épaississant tel que défini ci-dessus ou une composition contenant les polymères formant l'épaississant dans les proportions de 0,02 à 12% en poids par rapport au poids total de 35 la composition de façon à avoir une viscosité Epprecht-Drage de la composition égale ou supérieure à 0,450 Pa.s.

Il est possible de préparer à part des gels aqueux ou des compositions épaissies contenant l'épaississant et de préparer dans une étape différente la composition cosmétique éventuellement au moment de l'emploi.

5        Le procédé de traitement des cheveux, de la peau et des ongles consiste à leur appliquer une composition telle que définie ci-dessus, cette composition pouvant être rincée ou non à l'eau suivant la nature du traitement souhaité.

10        La demanderesse a constaté que cette composition de traitement des cheveux permettait non seulement de bien localiser le produit au niveau du cheveu sans que ce dernier coule sur le visage et que les cheveux ainsi traités présentaient également un toucher agréable et un aspect brillant. Par ailleurs la composition épaissie ou gélifiée présente l'avantage d'être limpide.

15        Les exemples suivants sont destinés à illustrer l'invention sans pour autant présenter un caractère limitatif.

EXEMPLE 1

- On a préparé des gels aqueux suivant les indications figurant dans le tableau 1 suivant. A cet effet on a ajouté à la température ambiante et sous agitation mécanique 50 cm<sup>3</sup> d'une solution aqueuse à 1% en matière active du produit commercialisé sous la dénomination de
- 5 "CELQUAT L 200" qui est un copolymère d'hydroxyéthylcellulose greffé par voie radicalaire par le chlorure de diallyl diméthylammonium, à 50 cm<sup>3</sup> d'une solution éthanolique à 20° alcoolique à 1% en matière active du polymère anionique préalablement neutralisé défini dans le tableau.
- 10 Dans le tableau A ci-après, la mesure de la viscosité capillaire absolue des polymères anioniques s'effectue dans le diméthylformamide (DMF) et/ou dans le méthanol.

TABLEAU A

MELANGE INITIAL				Viscosité EPPRECHT-DRAGE de l'épaississant formé Pa.s (3)	
POLYMERE CATIONIQUE		Viscosité capillaire absolue Pa.s x 10 <sup>-3</sup>			
CELQUAT L 200		(1) 10,4			
POLYMERE ANIONIQUE CARBOXYLIQUE		(2)			
		Proportions	DMF	CH <sub>3</sub> OH	
Copolymère acide méthacrylique/méthacrylate de méthyle		50/50	15		1,550
" "	"	80/20	24,47	10,56	1,430
Copolymère acide méthacrylique/acrylate de méthyle		50/50		16,4	1,300
" "	"	80/20	17,7	8,5	1,150
Copolymère acide méthacrylique/méthacrylate de butyle		85/15		9,94	2,000
Copolymère acide méthacrylique/monomaleate d'éthyle		63,6/ 36,4	3,46		0,620 (mod 4)
" "	"	59/41	8		1,000 (mod 4)
" "	"	66/34	19,2		0,780;1,500 (mod 4)
" "	"	61/39	26,8		0,580;1,250 (mod 4)
" "	"	62/38	10,4		0,550;1,000 (mod 4)
" "	"	65/35	14,1		0,800;1,200 (mod 4)
" "	"	63/37	13		1,490;2,000 (mod 4)
" "	"	66/34	12		1,700;2,100 (mod 4)
" "	"	68/32	19,2		1,700;2,500 (mod 4)
" "	"	72/28	14,2		1,380;1,500 (mod 4)

TABLEAU A (suite)

MELANGE INITIAL			Viscosité capillaire absolue Pa.s x 10 <sup>-3</sup>	Viscosité EPPRECHT-DRAGE de l'épaississant formé Pa.s (3)
POLYMERES CATIONIQUE				
CELQUAT L 200			(1) 10,4	
POLYMERES ANIONIQUE CARBOXYLIQUE	propor- tions	(2)	DMF	CH <sub>3</sub> OH
Copolymère acide méthacrylique/N,N-diméthylacrylamide	50/50			0,980
" "	80/20		16,3	1,350
Copolymère acide méthacrylique/diacétone acrylamide <sup>(4)</sup>	80/20			1,200
Copolymère acide méthacrylique/N-terbutylacrylamide	80/20			1,050
Copolymère acide méthacrylique/acide maléique	65/35		16,7	2,100
" "	70/30		13,6	1,800
Copolymère acide méthacrylique/N-vinylpyrrolidone	80/20		9,2	1,050
Acide polyméthacrylique PM 137000				1,400
" PM 186000				2,100
Copolymère éthylène/anhydride maléique EMA 31 MONSANTO			9,82	1,600

(1) mesurée à 30°C en solution à 1% dans l'eau

(2) mesurée à 30°C en solution à 5% dans le diméthylformamide ou le méthanol

(3) module 3 - mesuré à 21°C en solution hydroalcoolique à 10° à 1% - pH = 7,5

(4) viscosité mesurée à partir d'une solution à 1% de ce polymère anionique.

EXEMPLES 2 à 11

On prépare les compositions gélifiées suivantes pour la mise en forme de la chevelure (Tableaux B et C).

- 5 Lorsque ces différentes compositions sont appliquées sur des cheveux humides propres, elles leur donnent de la tenue sans laisser de dépôt poudreux. Lorsqu'elles sont appliquées sur des cheveux séchés on constate que la composition facilite le coiffage sans charger les cheveux et ceux-ci une fois séchés sont doux et agréables au toucher.

TABLEAU B

COMPOSITIONS	EXEMPLE N°					
	2	3	4	5	6	
Celquat H 100 g & MA	0,5	0,4				
Celquat L 200 g & MA			0,8	1	0,3	
Copolymère acide méthacrylique/monomaleate d'éthyle (66/34) g& MA	0,5					
Copolymère acide méthacrylique/acide maléique (70/30) g& MA		0,6				
Copolymère acide méthacrylique/méthacrylate de butyle (85/15) g& MA			0,8		0,4	
Acide polyméthacrylique PM 137000 g & MA				0,8		
Copolymère éthylène/anhydride maléique EMA 31 MONSANTO g & MA						
Amino-2 méthyl-2 propanol-1 qs pH	8	9	7	6	9	
Alcool éthylique qsp	20°		25°		10°	
Eau qsp g	100	100	100	100	100	
Viscosité EPPRECHT-DRAGE 21°C 1% dans H <sub>2</sub> O (module 3) en Pa.s	1,150	0,700	2,150	2,400	0,725	



TABLEAU C

COMPOSITIONS	EXEMPLE N°				
	7	8	9	10	11
Celquat H 100 g & MA	0,4	1	0,66	0,5	0,33
Celquat L 200 g & MA					
Copolymère acide méthacrylique/N-terbutylacrylamide 80/20 g & MA	0,2	0,5			
Copolymère acide méthacrylique/N,N-diméthylacrylamide 80/20 g & MA					
Copolymère acide méthacrylique/méthacrylate de méthyle 50/50 g & MA			0,33		
Copolymère acide méthacrylique/méthacrylate de méthyle 80/20 g & MA				1	
Acide polyméthacrylique PH 186 000 g & MA					0,66
Amino-2-méthyl-2 propanol-1 qs pH	8	8,5	7,5	8,5	7,5
Alcool éthylique qsp		30°	10°	10°	10°
Parfum colorant, conservateur					
Eau qsp g	100	100	100	100	100
Viscosité EPPRECHT-DRAGE 21°C 1% dans H <sub>2</sub> O (module 3) en Pa.s	0,480	1,880	0,900	1,725	1,300

EXEMPLE 12

On prépare un après-shampooing de composition suivante :

A) CELQUAT L 200 de la NATIONAL STARCH	0,7 g MA
B) Copolymère acide méthacrylique/monomaléate	
5 d'éthyle 72/28	0,7 g MA
- Chlorure de distéaryldiméthylammonium	1 g
- Acide chlorhydrique qs pH : 7	
- Eau qsp	100 g

10 On applique cette composition sur des cheveux propres et essorés. Après quelques minutes de pose on rince à l'eau. Les cheveux mouillés sont lisses et glissants. Après séchage ils sont nerveux et gonflants.

15 Le gel obtenu par interaction des deux polymères A et B présente une viscosité Epprecht Drage à 21°C, module 3, à la concentration de 1,4% dans l'eau de 1,7 Pa.s

EXEMPLE 13

On prépare un après shampooing de composition suivante :

A) CELQUAT L 200 de la NATIONAL STARCH	0,7 g MA
B) Copolymère acide méthacrylique/méthacrylate de	
20 méthyle 50/50	0,7 g MA
- Protéine quaternisée vendue sous la dénomination	
de "LEXEIN QX 3000" par la Société INOLEX	1 g MA
- Acide chlorhydrique qs pH : 6,7	
- Eau qsp	100 g

25 Cette composition gélifiée est appliquée sur des cheveux propres et essorés. Après quelques minutes de pose on rince à l'eau.

Les cheveux séchés sont nerveux et gonflants.

30 Le gel obtenu par interaction des polymères A et B présente une viscosité Epprecht Drage à 21°C, module 3, à la concentration de 1,4% dans l'eau de 1,8 Pa.s.

EXEMPLE 14

On prépare le shampoing suivant :

- 5 A) CELQUAT L 200 de la NATIONAL STARCH 0,5 g MA  
 B) Copolymère acide méthacrylique/méthacrylate de  
 méthyle 50/50 0,7 g MA  
 - Tensio-actif non ionique de formule :
- $$R - \text{CHOH} - \text{CH}_2\text{O} - \left[ \text{CH}_2 - \text{CHOH} - \text{CH}_2\text{O} \right]_n - \text{H}$$
- dans laquelle  
 R désigne un mélange de radicaux alkyle en C9-C12  
 n représente une valeur statistique moyenne  
 d'environ 3,5 10 g MA  
 - Acide chlorhydrique qs pH : 7,4  
 - Parfum, conservateur qs  
 - Eau 100 g

15 Ce shampoing présente l'aspect d'un gel limpide.

Le gel obtenu par interaction des polymères A et B présente une viscosité Epprecht Drage à 21°C, module 3, à la concentration de 1% dans l'eau de 1,65 Pa.s.

EXEMPLE 15

- 20 On prépare le shampoing suivant :
- A) CELQUAT L 200 de la NATIONAL STARCH 0,7 g MA  
 B) Copolymère acide méthacrylique/monométhacrylate  
 d'éthyle 72/28 0,7 g MA  
 - Alkyléther carboxylate de sodium oxyéthylé  
 à 3 moles d'oxyde d'éthylène, vendu par  
 la Société MARCHON sous la dénomination  
 "EMPILAN 2747/30" 10 g MA  
 - Acide chlorhydrique qs pH : 6  
 - Parfum conservateur qs  
 - Eau qsp 100 g

30 Ce shampoing présente l'aspect d'un gel limpide.

Le gel obtenu par interaction des polymères A et B présente une viscosité Epprecht Drage à 21°C, module 3, à la concentration de 1,4% dans l'eau de 1,7 Pa.s.

EXEMPLE 16

On prépare la lotion suivante :

- |   |                                  |     |          |
|---|----------------------------------|-----|----------|
|   | A) CELQUAT L 200                 |     | 0,1 g    |
|   | B) Acide polyméthacrylique       |     | 0,1 g    |
| 5 | - Amino-2 méthyl-2 propanol-1    | qs  | pH : 7,5 |
|   | - Parfum, colorant, conservateur | qs  |          |
|   | - Eau                            | qsp | 100 g    |

Cette lotion de mise en forme des cheveux est légèrement gélifiée et ne nécessite pas de rinçage.

- 10 Le gel obtenu par interaction des polymères A et B présente une viscosité Epprecht Drage à 21°C, module 2, à la concentration de 0,2% dans l'eau de 0,095 Pa.s.

EXEMPLE 17

On prépare la composition anti-pelliculaire suivante :

- |    |  |     |       |
|----|--|-----|-------|
| 15 | A) CELQUAT L 200   |     | 1,5 g |
|    | B) Copolymère acide méthacrylique/monomaleate d'éthyle 66/34                                   |     | 1,2 g |
|    | - 1-hydroxy-4-méthyl-6-(2,4,4-triméthylpentyl)-2(1H) pyridinone, sel d'éthanolamine vendu sous |     |       |
| 20 | la dénomination "OCTOPIROX" par la Société HOECHST   |     | 0,1 g |
|    | - Alcool éthylique   | qsp | 30°   |
|    | - Amino-2 méthyl-2 propanol-1  | qs  | pH 7  |
|    | - Conservateur, parfum   | qs  |       |
|    | - Eau  | qsp | 100 g |

- 25 Cette composition anti-pelliculaire présente l'aspect d'un gel limpide et ne nécessite pas de rinçage.

Le gel obtenu par interaction des polymères A et B présente une viscosité Epprecht Drage à 21°C, module 3, à la concentration de 2,7% dans l'eau d'environ 1,8 Pa.s.

30

35

EXEMPLE 18

On prépare la composition anti-séborrhéique suivante :

	A) CELQUAT L 200	0,5 g
	B) Copolymère acide méthacrylique/méthacrylate	
5	de méthyle 50/50	0,5 g
	- Poly $\beta$ -alanine	1 g
	- Amino-2 méthyl-2 propanol-1 qs pH 10	
	- Conservateur, parfum qs	
	- Eau qsp 100 g	

10 Cette composition anti-séborrhéique applicable sur la peau ou les cheveux présente l'aspect d'un gel limpide et ne nécessite pas de rinçage.

Le gel obtenu par interaction des polymères A et B présente une viscosité Epprecht Drage à 21°C, module 3, à la concentration de 1% dans l'eau d'environ 1,2 Pa.s.

15

EXEMPLE 19

On prépare le support gel de permanente de composition suivante :

Composition 1

	- Monothioglycolate de glycérol	68,3 g
20	- Glycérine qsp	100 g

Composition 2

	- CELQUAT L 200	1,8 g
	- Copolymère acide méthacrylique/acide maléique 70/30	1,5 g
25	- Amino-2 méthyl-2 propanol-1 qs pH 6,5	
	- Triéthanolamine	3 g
	- Parfum, colorant, conservateur qs	
	- Eau qsp 100 g	

30 Les deux compositions 1 et 2 sont mélangées extemporanément dans les proportions de 32 g de la composition 1 pour 87 g de la composition 2.

Ce mélange est appliqué sur les cheveux, roulés sur des bigoudis, pendant 15 minutes. Après 15 minutes de pose, on rince et on applique une solution oxydante constituée par de l'eau oxygénée à 8 volumes, pH 3, pendant 10 minutes.

35

Les cheveux sont ensuite rincés.

EXEMPLE 20

On prépare la composition de teinture directe suivante :

- Copolymère acide méthacrylique/méthacrylate  
de méthyle 50/50 0,5 g MA
- CELQUAT L 200 de la NATIONAL STARCH 0,5 g MA
- Monochlorhydrate de N-( $\gamma$ -hydroxypropyl)  
amino-1 nitro-2 N'N'bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl)  
amino-4 benzène 0,1 g
- Amino-2 méthyl-2 propanol-1 qs pH 7,5
- Alcool éthylique qsp 10°
- Conservateur qs
- Eau qsp 100 g

On applique cette composition de teinture sur des cheveux châains mouillés, préalablement lavés. Après séchage, les cheveux prennent une teinte châain cendré.

EXEMPLE 21

On prépare la composition antipsoriatique en introduisant au moment de l'emploi 0,5 g d'anthraline au gel de composition suivante :

- A) CELQUAT L 200 0,5 g
- B) Copolymère acide méthacrylique/méthacrylate  
de méthyle 50/50 0,5 g
- Amino-2 méthyl-2 propanol-1 qs pH 7
- Alcool éthylique qsp 10°
- Conservateur qs
- Eau qsp 100 g

La composition antipsoriatique est appliquée sur la peau et ne nécessite pas de rinçage.

Le gel obtenu par interaction des polymères A et B présente une viscosité Epprecht Drage à 21°C, module 3, à la concentration de 1% dans l'eau d'environ 1,2 Pa.s

EXEMPLE 22

On prépare la composition antiacnéique suivante, en introduisant au moment de l'emploi 5 g de peroxyde de benzoyle au gel dont la composition figure à l'exemple 21.

Cette composition est appliquée sur la peau.

EXEMPLE 23

On prépare la composition bactéricide suivante, en introduisant au moment de l'emploi 1 g de 5-chloro 2-(2,4-dichlorophénoxy) 1-phénol ou Triclosan (DCI) vendu sous le nom d'"IRGASAN DP 300" au gel dont la composition figure à l'exemple 21.

Cette composition est appliquée sur la peau.

EXEMPLE 24

On prépare une composition capillaire traitante en additionnant à 46 g du gel de composition suivante, 18 g de poudre d'iris diluée dans 36 g d'eau :

A) CELQUAT L 200		4,5 g
B) Copolymère acide méthacrylique/N-vinyl-pyrrolidone 80/20		4,5 g
- Alcool éthylique	qs	10°
- Amino-2 méthyl-2 propanol-1	qs	pH 7,5
- Parfum, conservateur	qs	
- Eau	qsp	100 g

On applique la composition sur des cheveux lavés. Après rinçage, les cheveux sont doux au toucher.

Le gel obtenu par interaction des polymères A et B présente une viscosité Epprecht Drage à 21°C, module 4, à la concentration de 9% dans l'eau de 11,7 Pa.s.

EXEMPLE 25

On prépare la lotion restructurante à rincer suivante en introduisant au gel de l'exemple 21 à pH 6 et au moment de l'emploi : 1,5 g de diméthylol éthylène-thiourée.

Cette composition est appliquée sur des cheveux abîmés.

REVENDECATIONS

1. Agent épaississant, caractérisé par le fait qu'il résulte de l'interaction ionique d'un polymère cationique constitué par un copolymère de cellulose ou d'un dérivé de cellulose greffés par un sel de monomère hydrosoluble d'ammonium quaternaire et d'un polymère anionique carboxylique ayant une viscosité capillaire absolue dans le diméthylformamide ou le méthanol à une concentration de 5% et à 30°C, inférieure ou égale à  $30 \times 10^{-3}$  Pa.s, cet épaississant ayant une viscosité EPPRECHT-DRAGE, module 3 en solution à 1% dans l'eau à 21°C supérieure ou égale à 0,45 Pa.s.

2. Agent épaississant selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le polymère cationique est choisi parmi les copolymères d'hydroxyalkylcellulose greffés par voie radicalaire par un sel de monomère hydrosoluble d'ammonium quaternaire choisi parmi les sels de méthacryloyléthyltriméthylammonium, de méthacrylamidopropyltriméthylammonium, de diméthyldiallylammonium.

3. Agent épaississant selon la revendication 1 ou 2, caractérisé par le fait que le polymère anionique carboxylique est choisi parmi les homopolymères de l'acide méthacrylique présentant un poids moléculaire déterminé par diffusion de la lumière supérieur à 20 000, les copolymères de l'acide méthacrylique avec un monomère suivant : un acrylate ou un méthacrylate d'alkyle en  $C_1-C_4$ , un dérivé d'acrylamide, l'acide maléique, un mono maléate d'alkyle en  $C_1-C_4$ , la N-vinylpyrrolidone et les copolymères d'éthylène et d'anhydride maléique.

4. Agent épaississant selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé par le fait que le rapport pondéral entre le polymère cationique et le polymère anionique carboxylique est compris entre 1/5 et 5/1.

5. Agent épaississant selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé par le fait que le polymère anionique est choisi parmi les copolymères de l'acide méthacrylique et de méthacrylate de méthyle dont la viscosité capillaire absolue mesurée en solution dans le diméthylformamide à la concentration de 5% et à 30°C est de l'ordre de  $15 \times 10^{-3}$  Pa.s, un copolymère d'acide méthacrylique et de mono-



- maléate d'éthyle présentant une viscosité capillaire absolue mesurée en solution dans le diméthylformamide à la concentration de 5% et à 30°C de l'ordre de  $13 \times 10^{-3}$  Pa.s, un copolymère d'acide méthacrylique et de méthacrylate de butyle dont la viscosité capillaire absolue mesurée en solution dans le méthanol à la concentration de 5% et à 30°C est de l'ordre de  $10 \times 10^{-3}$  Pa.s, un copolymère d'acide méthacrylique et d'acide maléique dont la viscosité capillaire absolue mesurée en solution dans le diméthylformamide à la concentration de 5% et à 30°C est de l'ordre de  $16 \times 10^{-3}$  Pa.s.
- 5 6. Agent épaississant selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé par le fait qu'il est préparé en milieu aqueux contenant 0,01 à 6% du polymère cationique et 0,01 à 6% du polymère anionique carboxylique.
- 10 7. Composition cosmétique destinée au traitement des cheveux, de la peau et des ongles, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins un agent épaississant tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 6.
- 15 8. Composition cosmétique selon la revendication 7, caractérisée par le fait que l'agent épaississant est présent dans des proportions comprises entre 0,02 et 12% en poids par rapport au poids total de la composition.
- 20 9. Composition selon l'une quelconque des revendications 7 ou 8, caractérisée par le fait qu'elle a un pH compris entre 6 et 12.
- 25 10. Composition selon l'une quelconque des revendications 7 à 9 et destinée à être utilisée comme lotion épaissie ou gélifiée pour la mise en plis ou pour le brushing, caractérisée par le fait qu'elle contient en plus, des polymères non ioniques choisis parmi les polyvinylpyrrolidones, les copolymères de polyvinyl pyrrolidone et d'acétate de vinyle, ou des polymères anioniques choisis parmi les copolymères d'acétate de vinyle et d'acide carboxylique insaturé, les copolymères résultant de la polymérisation d'acétate de vinyle, d'acide crotonique, d'un ester acrylique ou méthacrylique, les copolymères résultant de la copolymérisation d'acétate de vinyle, d'un éther alcoyl vinylique d'un acide carboxylique insaturé, les copolymères résultant de la copolymérisation d'acétate de vinyle, d'acide
- 30 35

crotonique et d'un ester vinylique d'un acide à longue chaîne carbonée ou d'un ester allylique ou méthallylique d'un acide à longue carbonée.

5 11. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 7 à 10, caractérisée par le fait qu'elle est utilisée comme shampooing et qu'elle contient un ou plusieurs agents tensio-actifs à propriété détergente choisis parmi les tensio-actifs anioniques, cationiques, non ioniques, amphotères ou leurs mélanges.

10 12. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 7 à 9, destinée à être rincée, caractérisée par le fait qu'elle contient des agents traitants choisis parmi les protéines quaternaires, les polymères cationiques siliconés, les tensio-actifs cationiques et les polymères cationiques différents des polymères de cellulose ou de dérivés de cellulose greffés par voie radicalaire avec un  
15 monomère hydrosoluble d'ammonium quaternaire.

13. Composition cosmétique destinée à être utilisée pour la mise en forme des cheveux, caractérisée par le fait qu'elle contient dans un milieu aqueux ou hydroalcoolique un épaississant résultant de l'interaction ionique de 0,1 à 1,5% en poids d'un copolymère  
20 d'hydroxyéthyl cellulose greffé par voie radicalaire par le chlorure de diallyl diméthylammonium et de 0,1 à 1,5% en poids d'un copolymère d'acide méthacrylique et de méthacrylate de méthyle ou bien de monomaléate d'éthyle ou bien de méthacrylate de butyle dont la viscosité capillaire absolue mesurée à 30°C en solution dans le diméthylformamide ou le méthanol à la concentration de 5% est comprise entre  
25 0,010 et 0,015 Pa.s, la viscosité Epprecht Drage de l'épaississant mesurée à 21°C, module 3, en dilution dans l'eau à la concentration de 1% étant supérieure à 0,450 Pa.s, le pH de cette composition étant compris entre 6,5 et 9.

30 14. Procédé d'épaississement ou de gélification des compositions cosmétiques aqueuses caractérisé par le fait que l'on introduit dans ces compositions au moins un épaississant tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 6 de sorte à avoir une viscosité Epprecht-Drage mesurée à 21°C (module 3) égale ou supérieure à  
35 0,450 Pa.s à la concentration de 1% dans l'eau.

15. Procédé de traitement des cheveux, de la peau ou des ongles caractérisé par le fait que l'on applique au moins une composition cosmétique telle que définie dans l'une quelconque des revendications 7 à 13 sur lesdites matières.

- 5      16. Procédé selon la revendication 14, caractérisé par le fait que l'on applique la composition telle que définie dans les revendications 10 ou 13, cette application n'étant pas suivie d'un rinçage.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☒ FADED TEXT OR DRAWING

☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**